

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-031208

(43)Date of publication of application : 18.02.1985

(51)Int.Cl.

H01F 1/08  
C22C 38/10

(21)Application number : 58-139678

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1983

(72)Inventor : MATSUURA YUTAKA  
SAGAWA MASATO  
FUJIMURA SETSUO  
TOGAWA MASAO  
YAMAMOTO HITOSHI

## (54) PERMANENT MAGNET

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve temperature characteristics and oxidization resistance of a permanent magnet by making the permanent magnet of a sintered substance whose main components are rare earth elements, boron and iron and whose main phase is tetragonal crystal.

CONSTITUTION: A sintered substance is composed of 8W30atom% of R (R means at least one of rare earth elements including Y), 2W28atom% of B, 50atom% or less of Co, 15atom% or less of Si and remainder of Fe and unavoidable impurities and its main phase is tetragonal crystal. By substituting a part of Fe, which is one of the main components, with Co, Curie point of the produced alloy is ascended and the temperature characteristics of the residual flux density are improved. Also by substituting a part of Fe or B with Si, Curie point of the produced alloy is ascended and the temperature characteristics of the residual flux density are improved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I		
H01F 1/053		H01F 1/04		H
C22C 38/00	303	C22C 38/00	303	D

発明の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願昭58-139678	(73) 特許権者	999999999 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜 5 丁目22番地
(22) 出願日	昭和58年 ( 1983 ) 7 月 29 日	(72) 発明者	松浦 裕 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
(65) 公開番号	特開昭60-31208	(72) 発明者	佐川 真人 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
(43) 公開日	昭和60年 ( 1985 ) 2 月 18 日	(72) 発明者	藤村 節夫 大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内
		(74) 代理人	弁理士 押田 良久
		審査官	平塚 義三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 永久磁石材料

1

(57) 【特許請求の範囲】  
【請求項 1】 R (但し R は Y を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種) 8 原子%~30 原子%、  
B2 原子%~28 原子%、  
残部 Fe 及び不可避免的不純物からなり、  
前記 Fe の一部を全組成に対して 50% 以下の Co で置換し、  
主相が正方晶からなる R-Fe-B-Co 系永久磁石材料において、  
15 原子% 以下の Si を含有したことを特徴とする永久磁石材料。  
【発明の詳細な説明】  
産業上の利用分野  
この発明は、R (R は Y を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種)、B、Fe、Co を主成分とする永久磁石材料に係り、主成分たる Fe または B の一部を Si で置換し、温

2

度特性及び耐酸化性を改善した希土類・鉄・ボロン・コバルト系永久磁石材料に関する。  
従来の技術  
永久磁石材料は、一般家庭の各種電気製品から、大型コンピュータの周辺端末機器まで、幅広い分野で使用される極めて重要な電気・電子材料の一つである。近年の電気・電子機器の小型化、高効率化の要求にともない、永久磁石材料は益々高性能化が求められるようになった。  
10 現在の代表的な永久磁石材料は、アルニコ、ハードフェライトおよび希土類コバルト磁石である。近年のコバルトの原料事情の不安定化に伴ない、コバルトを 20~30 wt % 含むアルニコ磁石の需要は減り、鉄の酸化物を主成分とする安価なハードフェライトが磁石材料の主流を占めるようになった。

一方、希土類コバルト磁石はコバルトを50～60wt%も含むうえ、希土類鉱石中にあまり含まれていないSmを使用するため大変高価であるが、他の磁石に比べて、磁気特性が格段に高いため、主として小型で付加価値の高い磁気回路に多用されるようになった。

そこで、本発明者は先に、高価なSmやCoを必ずしも含有しない新しい高性能永久磁石としてR-Fe-B系(RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種)永久磁石を提案した(特願昭57-145072号)。

このR-Fe-B永久磁石は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を用い、Bを必須成分、Feを主成分としてR-Fe-B系三元化合物を形成し25MG0e以上の極めて高いエネルギー積を示すすぐれた永久磁石である。

また、さらに、上記のすぐれた磁気特性を有するR-Fe-B系磁気異方性焼結体からなる永久磁石の温度特性を改善するため、Feの一部を全組成の50%以下のCoで置換することにより、生成合金のキュリー温度(キュリー点、Tc)を上昇させて温度特性を改善したR-Fe-B-Co系異方性焼結体からなる永久磁石を提案した(特願昭57-166663号)。この永久磁石により、高温での使用が可能となった。

発明が解決しようとする課題

しかし、今日、磁石の用途は広がる一方であり、苛酷な環境下での使用に耐え得る永久磁石材料が強く要望されている。また、この苛酷な環境とは、高温多湿の環境であり、すぐれた温度特性と共に高い耐食性を有する永久磁石材料が必要となる。

この発明は、希土類・鉄・ボロン・コバルトを主成分とする新規な永久磁石の温度特性と共に耐酸化性を改善した希土類・鉄・ボロン・コバルトを主成分とする永久磁石材料の提供を目的としている。

課題を解決するための手段

この発明は、R-Fe-B-Co系永久磁石材料における温度特性、耐酸化性の改善向上を目的に、添加元素について種々検討した結果、Siを添加することにより、R-Fe-B-Co系永久磁石材料のキュリー温度を上昇させることができ、かつ耐酸化性が向上することを知見し、この発明を完成したものである。

すなわち、この発明は、

R(但しRはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種) 8原子%～30原子%、

B2原子%～28原子%、

残部Fe及び不可避免的不純物からなり、

前記Feの一部を全組成に対して50%以下のCoで置換し、主相が正方晶からなるR-Fe-B-Co系永久磁石材料において、

15原子%以下のSiを含有したことを特徴とする永久磁石材料である。

作用

永久磁石材料におけるキュリー温度の増大は、磁気特性の温度変化の減少のための最も重要な要因とされており、上述したR-Fe-B系永久磁石のキュリー温度は、希土類含有される希土類元素によって変化し、ちなみに、Nd-B-Fe系で約310℃、Gd-B-Fe系で約370℃であった。

この発明は、R-Fe-B系永久磁石の主成分たるFeの一部をCoで置換することにより、生成合金のキュリー温度を上昇させ、残留磁束密度の温度特性を改善したR-Fe-B-Co系永久磁石材料において、さらに、FeまたはBの一部をSiで置換することにより生成合金のキュリー温度を上昇させ、残留磁束密度の温度特性を改善すると共に、さらに、永久磁石材料の耐酸化性の改善が可能である。

R-Fe-B-Co系永久磁石において、このSiの置換量の増大に伴ない耐食性が向上し、さらに生成合金のキュリー温度が上昇し、残留磁束密度の温度特性が改善され、かつこれらの効果は希土類元素の種類を問わず有効である。

従って、この発明の永久磁石材料は、RとしてNdやPrを中心とする資源的に豊富な軽希土類を主に用い、Fe、B、R、Co、Siを主成分とすることにより、25MG0e以上の極めて高いエネルギー積並びに高残留磁束密度、高保磁力を有し、かつすぐれた残留磁束密度の温度特性を示すとともに耐酸化性のすぐれた永久磁石材料を安価に得ることができる。

また、Siは、安価な低純度Feまたはフェロボロン中に多量に含有されており、これら不純物の多い安価な原料を使用することにより不純物としてSiが含有されるが、この原料合金中のSi量を調整することにより温度特性のすぐれた高性能永久磁石材料が安価に得られる。

組成限定理由

以下に、この発明による永久磁石材料の組成限定理由を説明する。

この発明の永久磁石材料に用いる希土類元素Rは、イットリウム(Y)を包含し軽希土類及び重希土類を包含する希土類元素であり、これらのうち少なくとも1種、好ましくはNd、Pr等の軽希土類を主体として、あるいはNd、Pr等との混合物を用いる。

すなわち、Rとしては、

ネオジム(Nd)、プラセオジム(Pr)、  
ランタン(La)、セリウム(Ce)、  
テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、  
ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、  
ユウロビウム(Eu)、サマリウム(Sm)、  
カドリニウム(Gd)、プロメチウム(Pm)、  
ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、  
ルテチウム(Lu)、イットリウム(Y)が包含される。

又、通例Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタル、ジジム等)を入手上

の便宜等の理由により用いることができ、Sm、Y、La、Ce、Gd等は他のR、特にNd、Pr等との混合物として用いることができる。

なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物を含有するものでも差支えない。

Rは、新規なR-Fe-B-Co系永久磁石材料における必須元素であって、8原子%未満では高磁気特性、特に保持力1kOe以上が得られず、30原子%を超えると残留磁束密度(Br)が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られず、工業生産上取扱・製造が困難となる。よって、Rは8原子%~30原子%の範囲とする。

Bは、新規なR-Fe-B-Co系永久磁石材料における必須元素であって、2原子%未満では保磁力(iHc)1kOe以上は得られず、28原子%を超えると残留磁束密度(Br)が低下し、4kG未満となるためすぐれた永久磁石が得られない。よって、Bは2原子%~28原子%の範囲とする。

Coは、Feの一部と置換することにより、生成合金のキュリー温度を上昇させる効果を有するが、保持力iHcはCo置換により減少する傾向にあり、Co置換量とともに保持力の低下が著しく、永久磁石材料として必要な保持力1kOe以上を得るために、Feの一部を置換したCo量は全組成に対して50%以下とする。

Siは、R-Fe-B-Co系永久磁石材料の温度特性を改善するとともに耐酸化性を改善するため、BまたはFeの一部を置換するもので、置換量の増大に伴ない生成合金のキュリー温度を上昇させかつ耐酸化性を向上させることができるが、15原子%を超えると保持力が1kOe未満となり、実用磁石材料として不適であるので15原子%以下とする。また、高い磁気特性を有する永久磁石を得るには10原子%以下のSiが望ましく、好ましい組成範囲の永久磁石の保持力は4.5kOe以上、最大エネルギー積は19MG0e以上となる。

Feは、新規なR-Fe-B-Co系永久磁石材料における必須元素であり、上記成分を含有した残部を占める。しかし、65原子%未満では残留磁束密度(Br)が低下し、82原子%を超えると高い保磁力が得られないので、FeはCoとの合計量で65原子%~82原子%が望ましい。

この発明において、高い残留磁束密度と高い保持力を共に有するすぐれた永久磁石材料を得るためには、R10原子%~25原子%、B4原子%~26原子%、Co3原子%~45原子%、Si10原子%以下、FeはCoとの合計量で68原子%~80原子%が好ましい。

また、この発明によるR-Fe-B-Co系永久磁石材料は、工業的生産上不可避の不純物の存在を許容できるが、FeまたはBの一部を4.0原子%以下のC、3.5原子%以下のP、2.5原子%以下のS、3.5原子%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で4.0原子%以下で置換することにより、本系永久磁石材料の製造性改善、低価格化

が可能である。

さらに、R、B、Co、Fe系に、

9.5原子%以下のAl、4.5原子%以下のTi、

9.5原子%以下のV、8.5原子%以下のCr、

8.0原子%以下のMn、5原子%以下のBi、

12.5原子%以下のNb、10.5原子%以下のTa、

9.5原子%以下のMo、9.5原子%以下のW、

2.5原子%以下のSb、7原子%以下のGe、

3.5原子%以下のSn、5.5原子%以下のZr、

5.5原子%以下のHfのうち少なくとも1種を添加含有、

但し、2種以上含有する場合は、その最大含有量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比%以下を含有させることにより、本系永久磁石材料の高保磁力化が可能になる。

この発明によるFeまたはBの一部をSiで置換してR-B-Fe(Co)系三元化合物を形成したR-Fe-B-Co-Si系永久磁石材料において、結晶相は主相が正方晶であることが不可欠であり、特に微細で均一な合金粉末を得て、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに効果的である。

また、焼結永久磁石の製造に際して、磁場中プレス成型することにより磁氣的異方性磁石が得られ、無磁界中でプレス成型することにより、磁氣的等方性磁石を得ることができる。

この発明によるR-Fe-B-Co-Si系永久磁石材料は、保持力iHc $\geq$ 1kOe、残留磁束密度Br $\leq$ 4kGを示し、最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>はハードフェライトと同等以上となり、最も好ましい組成範囲では、(BH)<sub>max</sub> $\geq$ 10MG0eを示し、最大値は25MG0e以上に達する。

また、この発明によるR-Fe-B-Co-Si系永久磁石材料のRの主成分がその50%以上を軽希土類金属が占める場合で、R12原子%~20原子%、B4原子%~24原子%、Co3原子%~45原子%、Fe65原子%~82原子%、Si10原子%以下含有するとき最もすぐれた磁気特性を示し、特に軽希土類金属がNdの場合には、(BH)<sub>max</sub>はその最大値が33MG0e以上に達する。

#### 実施例

以下に、この発明による実施例を示しその効果を明らかにする。

#### 実施例 1

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B19.4%を含有し残部はFe及びAl5.3%、Si0.7%、C0.03%等の不純物からなるフェロボロン合金、純度99.7%以上のNd、純度99.9%の電解Co、純度99.9%のSiを使用し、これらを高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造した(ただし、出発原料の純度は重量%で示す。以下同様)。

その後、インゴットをスタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉碎し、次にボールミルにより3時間粉碎し粒度3~10 $\mu$ mの微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入し、10kOeの磁界中で配向し

て2ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。

得られた成形体を、1000℃～1200℃、1～4時間、Ar中の条件で焼結し、その後放冷し、この発明による永久磁石を作製した。

このとき、基本成分組成を15Nd-8B-10Co-67Feとし、Feの一部をSiで置換し、Si量を種々変化させた各種永久磁石〔15Nd-8B-10Co-(67-x)Fe-xSi〕のキュリー温度を調べた。結果は第1図に示す。

キュリー温度の測定は、焼結体から3.5mm×3.5mm×1mm寸法に切り出し10kOeの磁場を印加し、25℃～500℃の温度範囲で4ΠIの温度変化を測定し、4ΠIがほぼ0となる温度とした。

第1図の結果から明らかなように、Si量の増加に伴ってキュリー温度が上昇して磁気特性の温度変化の改善に有効なことがわかる。

また、CoはR-Fe-B永久磁石材料のキュリー温度(Tc)を上昇させることは、先の提案(特願昭57-166663号)について前述したとおりである。

さらに、基本成分組成を15Nd-8B-1Si-xCo-(76-x)Feとなして、上記と同様製造方法にてSi量一定含有で種々Co量の試料を作製し、キュリー温度(Tc)を測定した結果を第2図に示す。キュリー温度(Tc)の向上効果について、Coの添加効果が得られたことが分かる。

#### 実施例 2

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B19.4%を含有し残部はFe及びAl、Si、C等の不純物からなるフェロボロン合金、純度99.7%以上のNd、純度99.9%の電解Co、純度99.9%のSiを使用し、これらを高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造した。

その後、インゴットをスタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉碎し、次にボールミルにより3時間粉碎し、粒度3～10μmの微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入して10kOeの磁界中で配向し、2ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。

得られた成形体を、1000℃～1200℃、1～4時間、Ar中の条件で焼結し、その後放冷し、この発明による永久磁石を作製した。

上記の製造に際して、基本成分組成を17Nd-9B-5Co-69Feとし、Feの一部をSiで置換し、Si量を種々変化させた各種永久磁石〔17Nd-9B-5Co-(69-x)Fe-xSi〕の耐酸化性並びにキュリー温度を調べた。

キュリー温度の測定は実施例1と同方法で測定し、耐酸化性の試験は、寸法10mm×10mm×15mmの直方体試料を用い、湿度80%含有大気中で60℃で24時間保持した後、各試料の単位面積当りの重量増加で評価した。

結果は第1表に示すように、Si量の増加にともない耐酸化性が著しく改善されており、また、キュリー温度も上昇していることが明らかである。

#### 実施例 3

出発原料として、純度99.9%の電解鉄、B19.4%を含有

有し残部はFe及びAl、Si、C等の不純物からなるフェロボロン合金、純度99.7%以上のNd、純度99.9%の電解Co、純度99.9%のSiを使用し、第2表の成分組成となるように配合してこれらを高周波溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造した。

その後、インゴットをスタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉碎し、次にボールミルにより3時間粉碎し、粒度3～10μmの微粉末を得た。

この微粉末を金型に挿入して10kOeの磁界中で配向し、2ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。

得られた成形体を、1000℃～1200℃、1～4時間、Ar中の条件で焼結し、その後放冷し、この発明による永久磁石を作製した。

得られた永久磁石の磁気特性並びにキュリー温度を測定した。測定結果を第2表に示す。

第2表から明らかなように、高い最大エネルギー積を有し、キュリー温度が改善され温度特性のすぐれた永久磁石が得られたことがわかる。

第 1 表

成分組成	重量増加 (g/cm <sup>3</sup> )	キュリー 温度℃
17Nd9B5Co balFe	9.8×10 <sup>-4</sup>	370
17Nd9B5Co1Si balFe	6.4×10 <sup>-4</sup>	379
17Nd9B5Co3Si balFe	5.0×10 <sup>-4</sup>	392
17Nd9B5Co5Si balFe	4.5×10 <sup>-4</sup>	404
17Nd9B5Co7Si balFe	4.1×10 <sup>-4</sup>	416
17Nd9B5Co10Si balFe	3.6×10 <sup>-4</sup>	435
17Nd9B5Co15Si balFe	2.8×10 <sup>-4</sup>	458

第 2 表

成分組成	(BH) <sub>max</sub> (MGOe)	キュリー 温度℃
17Nd8B20Co8Si balFe	30.0	500
19Nd9B20Co5Si balFe	27.5	504
16Nd9B20Co1Si balFe	30.5	508
18Nd10B20Co3Si balFe	24.0	523
13Nd7B20Co5Si balFe	27.5	535
14Nd6B20Co7Si balFe	25.5	550
13Nd7B20Co10Si balFe	22.5	565

#### 発明の効果

実施例に明らかな如く、R-Fe-B-Co系にSiを含有したこの発明による永久磁石材料は、高いエネルギー積並びに高残留磁束密度、高保持力を有し、R-Fe-B-Co系永久磁石材料のキュリー温度を上昇させることができ、かつ耐酸化性が改善された高性能永久磁石材料であ

る。

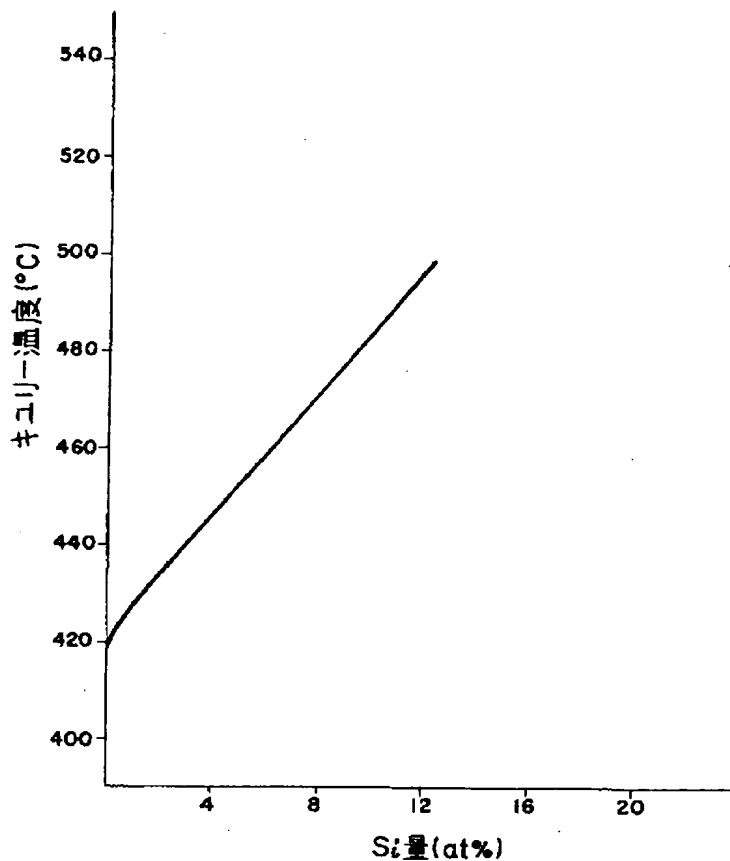
【図面の簡単な説明】

第1図はSi量とキュリー温度との関係を示すグラフであ

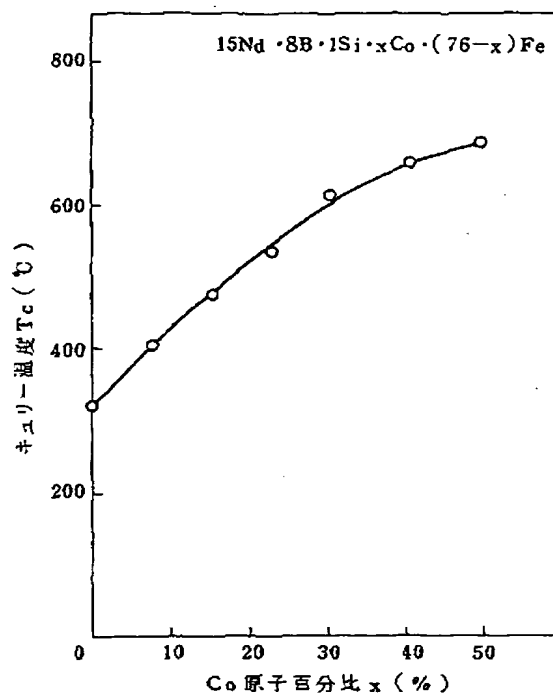
る。

第2図はCoの原子百分比  $x$  とキュリー温度 ( $T_c$ ) との関係を示すグラフである。

【第1図】



【第2図】



フロントページの続き

- (72)発明者 戸川 雅夫  
大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17  
住友特殊金属株式会社山崎製作所内
- (72)発明者 山本 日登志  
大阪府三島郡島本町江川二丁目15-17  
住友特殊金属株式会社山崎製作所内
- (56)参考文献 特開 昭57-141901 (J P, A)  
特開 昭59-222564 (J P, A)  
特開 平6-17200 (J P, A)